Ein Beitrag zur Kenntniss der Rubeanwasserstoffsäure.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

der

Georg-Augusts-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Gustav Reinhardt

aus Hedersleben.

Göttingen,

Druck der Univ.-Buchdruckerei von W. Fr. Kästner.

1890.

Referent: Prof. Wallach.

Tag der mündlichen Prüfung:

12. August 1890.

Seinem lieben Vater

in Dankbarkeit gewidmet

vom

Verfasser.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Universitäts-Laboratorium zu Göttingen ausgeführt. — Es sei mir an dieser Stelle gestattet, Herrn Professor Dr. O. Wallach für die freundliche Unterstützung, welche er mir bei der Ausführung meiner Untersuchungen zu Theil werden liess, meinen innigsten Dank auszusprechen.

Die Rubeanwasserstoffsäure wurde im Jahre 1835 von Wöhler [1]) beim Zusammenleiten von Schwefelwasserstoff und Cyangas in Alkohol entdeckt. Trotz ihres Alters gehört diese interessante Verbindung doch zu den noch unvollkommen erforschten Körpern der organischen Chemie. Nachdem ihr Entdecker in Gemeinschaft mit Liebig Untersuchungen über ihre Zusammensetzung angestellt hatte, und die Formel $C_2S_2N_2H_4$ für die Verbindung festgestellt war, beschäftigte sich zuerst Völker [2]) näher mit der Säure. Er ermittelte ihr Molekulargewicht und beobachtete ihr Verhalten gegen Basen und Säuren verschiedener Concentration. In Bezug auf ihre Darstellung machte er die Entdeckung, dass ihrer Bildung diejenige des Flaveanwasserstoffes $C_2N_2H_2S$, welchen Gay-Lussac [3]) schon im Jahre 1815 gefunden hatte, voranging, und dass ein Ueberschuss von Schwefelwasserstoff Bedingung war, wenn beim Zusammenleiten von Cyan und Schwefelwasserstoff Rubeanwasserstoffsäure entstehen sollte.

Eine Constitutionsformel der Rubeanwasserstoffsäure konnte von den genannten Forschern nicht aufgestellt werden; doch neigten sie, da das Verhalten der Säure in einigen Fällen Analogie mit dem eines Oxamids zeigte, zu der Annahme, dass dieselbe ein Derivat der Oxalsäure wäre.

---

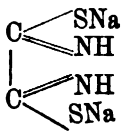
[1]) Pogg. Ann. 24. 167.

[2]) Ann 38. 314.

[3]) Ann. de Chemie XIV, 136.

Spätere Arbeiten sprachen theils für theils gegen eine solche Auffassung.

So wurde im Jahre 1880 von Wallach [1]), als er sich mit der Isolierung von Metallverbindungen der Thiamide beschäftigte, das Natriumsalz der Rubeanwasserstoffsäure gefunden. Er erhielt dasselbe in farblosen Krystallen, die sich an der Luft rötheten, als er in heissem Alkohol suspendierte Rubeanwasserstoffsäure und heisses frisch bereitetes Natriumalkoholat in aequivalenten Mengen zusammenfügte. Die Rubeanwasserstoffsäure verhielt sich also hier wie ein Thiamid, und somit konnte ihrem Natriumsalze nach der von Wallach gemachten Entdeckung, dass die Alkalisalze von Thiamiden das Metall an Schwefel gebunden halten, die Formel



zugeschrieben werden.

Dass dem Natriumsalze jedenfalls diese Formel zukommt wird durch die Untersuchungen Wollners [2]) unterstützt, der die Bildung desselben beobachtete, als er zur Darstellung der Rubeanwasserstoffsäure trocknes Cyangas in eine alkoholische Lösung von Natriumsulfhydrat leitete. Der Reaktionsverlauf wird durch folgende Gleichung auszudrücken sein:

$$2\,NaSH + (CN)_2 = \begin{array}{l} CNHSNa \\ | \\ CNHSNa \end{array}$$

Nimmt man diese Formel für das Natriumsalz als gesichert

[1]) B. XII, 528.

[2]) J. pr. Ch. [2] 29. 129.

an, so würde die ihm zu Grunde liegende Säure als ein Derivat der unbekannten Thioxalsäure

$$\begin{array}{l} \mathrm{COSH} \\ | \\ \mathrm{COSH} \end{array}$$

erscheinen und

$$\begin{array}{l} \mathrm{CNHSH} \\ | \\ \mathrm{CNHSH} \end{array}$$

zu formulieren sein.

Diese Auffassung ist aber nicht unzweifelhaft gerechtfertigt, da bei der Einwirkung von Alkalien auf die Rubeanwasserstoffsäure eine gleiche Umlagerung, wie sie von Wallach unter denselben Umständen bei den Thiamiden festgestellt wurde, eingetreten sein konnte. Nach den Angaben dieses Forschers setzen sich nämlich die Thiamide von der Formel

$$\mathrm{C}\genfrac{}{}{0pt}{}{\mathrm{S}}{\mathrm{NHR}}$$

mit Alkalien im Sinne folgender Gleichung um:

$$\mathrm{C}\genfrac{}{}{0pt}{}{\mathrm{S}}{\mathrm{NHR}} + C_2H_5ONa = \mathrm{C}\genfrac{}{}{0pt}{}{\mathrm{SNa}}{\mathrm{NR}} + C_2H_5OH$$

Somit konnte die Rubeanwasserstoffsäure, trotzdem dass ihrem Natriumsalze die Formel

$$\begin{array}{l} \mathrm{C}\genfrac{}{}{0pt}{}{\mathrm{SNa}}{\mathrm{NH}} \\ | \\ \mathrm{C}\genfrac{}{}{0pt}{}{\mathrm{NH}}{\mathrm{SNa}} \end{array}$$

zukommt, dennoch das wahre Thioxamid

$$\begin{array}{l} CSNH_2 \\ | \\ CSNH_2 \end{array}$$

vorstellen.

Folgende Beobachtung Wallachs schien nun die Möglichkeit zu gewähren, jeden Zweifel, welcher Formel der Vorzug gebührt, zu beseitigen.

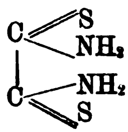
Wurde in Alkohol suspendierte Rubeanwasserstoffsäure mit Aminbasen erhitzt, so resultierte unter starker Entwicklung von Ammoniak und wenig Schwefelwasserstoff eine klare Lösung, aus welcher sich sofort oder beim Erkalten schöne, krystallisierte Körper abschieden. Die Entwicklung von Ammoniak machte es möglich, dass die Reaktion nach einer der beiden folgenden Gleichungen verlaufen war:

$$\text{I.}\ \left(C{S \atop NH_2}\right)_2 + 2\,NH_2R = \left(C{S \atop NHR}\right)_2 + 2\,NH_3$$

$$\text{II.}\ \left(C{SH \atop NH}\right)_2 + 2\,NH_2R = \left(C{SH \atop NR}\right)_2 + 2\,NH_3$$

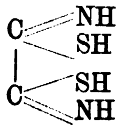
Bestand die Gleichung I. mit Recht, so mussten sich Verbindungen gebildet haben, die in ihrem Verhalten und ihren Eigenschaften mit entsprechenden bekannten Thiamiden der Oxalsäure übereinstimmten.

War diese Identität nachzuweisen, so war die Rubeanwasserstoffsäure als ein wahres Thiamid charakterisiert und müsste ihr die Formel



zugeschrieben werden, da bei jener Reaktion Umlagerungen innerhalb des Moleküls sehr unwahrscheinlich sind.

War aber Gleichung II. gültig, so durften die entstandenen Verbindungen nicht mit den normalen Thioxamiden sondern mit den entsprechenden Isoverbindungen übereinstimmen. Der Rubeanwasserstoffsäure würde dann die Formel



zufallen.

Die Entscheidung zu treffen, welche der beiden Gleichungen I. und II. den wahren Verlauf der Reaktion ausdrückt, bildet den ersten Theil meiner Arbeit.

Zu diesem Zweck begab ich mich an die Verfolgung obiger von Wallach gemachten Beobachtung.

Die Basen Methylamin, Aethylamin, Amylamin und Benzylamin wurden mit in wenig Alkohol suspendierter Rubeanwasserstoffsäure solange vorsichtig erhitzt, bis eine klare Lösung eintrat. Aus letzterer krystallisierten alsdann schöngefärbte Verbindungen, deren Untersuchung in der That ergab, dass sie in Bezug auf Schmelzpunkt, Zusammensetzung, krystallographische Eigenschaften und allgemeines Verhalten wie z. B. Löslichkeitsverhältnisse und Sublimationsvermögen völlig übereinstimmten mit den bekannten entsprechenden Thioxamiden.

Von substituierten Thioxamiden, die zum Vergleiche herangezogen werden konnten, existieren nur die Methyl- und die Aethylverbindung. Denn so häufig und ergiebig Thiamide einbasischer organischer Säuren dargestellt und bearbeitet worden sind, so wenig bekannt sind Thiamide zweibasischer organischer Säuren.

Obige beiden Verbindungen wurden nach der Methode von Wallach[1]), welche darin besteht, dass man auf die von demselben Forscher gefundenen Säureamidchloride Schwefelwasserstoff einwirken lässt, von Wallach in Gemeinschaft

[1]) B. IX, 1216 und X, 2133.

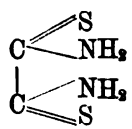
mit Pirath gewonnen. Die Reaktion, nach welcher die Bildung der Thiamide vorsichgeht, drückt folgende Gleichung aus:

$$RCCl_2NHR' + H_2S = RCSNHR' + 2\,HCl.$$

Eine andere Methode, welche ebenfalls zur Darstellung von Thiamiden benutzt wird, verdanken wir A. W. Hofmann [1]) und Bernthsen [2]). Sie beruht darauf, dass Fünffach-Schwefelphosphor und Säureamide in Reaktion gebracht werden. Bernthsen [3]) gewann Tiamide ferner aus den Amidinen dadurch, dass er dieselben mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelkohlenstoff behandelte. Durch die ausführlichen Untersuchungen dieses Forschers ist auch die Konstitution der Thiamide sicher aufgeklärt worden. Es gebührt ihnen die Formel $R{-}C{S \atop NH_2}$.

Auf dem von A. W. Hofmann und Bernthsen eingeschlagenem Wege bereitete ich das Dibenzylthioxamid, um auch ein mit einem aromatischen Radikale substituiertes Thioxamid mit dem entsprechenden Rubeanwasserstoffsäurederivat vergleichen zu können.

Der Nachweis der Identität der angeführten Verbindungen ist oben geführt und damit die Gültigkeit der Gleichung I entschieden. Die Rubeanwasserstoffsäure ist demnach das wahre Dithioxamid und hat die Konstitutionsformel:



Dieses Resultat meiner Arbeit wird durch Unter-

[1]) B. XI, 338.

[2]) B. X, 1238.

[3]) Ann. 192. 30 und 40.

suchungen von Ephraim [1]), welche im Verlaufe meiner Arbeit veröffentlicht wurden, bekräftigt.

Epharim stellte das Diamidoxim dar, indem er auf 1 Molekül der Rubeanwasserstoffsäure 2 Moleküle Hydroxylamin einwirken liess. Unter Austritt von Schwefelwasserstoff tauschten 2 Atome Schwefel ihre Stelle gegen das Radical NOH ein.

$$\begin{array}{l} CSNH_2 \\ | \\ CSNH_2 \end{array} + 2NH_2OH = 2H_2S + \begin{array}{l} C \begin{array}{l} \diagup NOH \\ \diagdown NH_2 \end{array} \\ | \\ C \begin{array}{l} \diagup NH_2 \\ \diagdown NOH \end{array} \end{array}$$

Das Verhalten der Rubeanwasserstoffsäure war hier ganz dasjenige eines Thiamids.

Meine obigen Untersuchungen eröffnen gleichzeitig ein neues Verfahren, um zu den substituierten Thiamiden der Oxalsäurereihe zu gelangen, welches in Bezug auf Ausbeute den bisher Bekannten überlegen sein dürfte.

Nachdem die Identität der auf den zwei verschiedenen Wegen erhaltenen substituierten Thioxamide bewiesen war, lag es nicht zu fern, zu versuchen, ob sich dieselben nicht durch schwefelentziehende Mittel in substituierte Oxamide überführen lassen würden. Es würde damit zu gleicher Zeit ein weiterer Beweis herbeigebracht sein, dass die Rubeanwasserstoffsäure das Dithiooxamid ist. Daraufhin angestellte Versuche verliefen nach dieser Richtung hin allerdings resultatlos, doch war die hierbei eingetretene Bildung bis dahin unbekannter Metallsalze, bei denen das Metall jedenfalls an Schwefel gebunden sein wird, gleichfalls von hohem Interesse.

Meine nächste Aufgabe war nun, die substituierten Tnioxamide in ihre Isoverbindungen überzuführen.

---

[1]) B. XXIII, 2625.

Von den Thiamiden einbasischer organischer Säuren weiss man, dass sie sich in ihre Isoverbindungen verwandeln lassen.

Zuerst stellte Wallach[1]) in Gemeinschaft mit Bleibtreu solche Körper dar, indem er Alkyljodide auf die Alkalisalze von Thiamiden einwirken liess. Er gab ihnen die allgemeine Formel:

$$R\text{—}C\begin{matrix}SR'\\NR''\end{matrix}$$

Auch von Pinner[2]) wurde eine ganze Reihe verwandter Verbindungen, welche er Imidothioäther nannte, und bei denen meistens nur der Wasserstoff der Sulfhydratgruppe substituiert wurde, gewonnen. Er erhielt ihre salzsauren Salze, wenn er einen Strom trocknen Salzsäuregases in ein Gemenge irgend eines Nitrils und Merkaptans leitete.

Dagegen waren Isothiamide zweibasischer organischer Säuren bis jetzt noch nicht bekannt. Die einzige Verbindung, welche hier anzuführen wäre, wurde von Wallach und Pirath in oben angegebener Arbeit dargestellt, indem sie Diäthylthioxamid mit Natrium und Bromaethyl erwärmten. War die Reaktion analog wie bei gleicher Behandlung der Thiamide einbasischer Fettsäuren verlaufen, so musste sich das Isotetraaethylthioxamid:

$$\begin{matrix}C\begin{matrix}SC_2H_5\\NC_2H_5\end{matrix}\\|\\C\begin{matrix}NC_2H_5\\SC_2H_5\end{matrix}\end{matrix}$$

gebildet haben.

Nach der Methode von Wallach gelang es mir, das

[1]) B. XI, 1591.

[2]) B. XI, 1825.

Isotetramethyl-, Isodimethyldipropyl-, Isotetraaethyl- und Isodiaethyldibenzyl- und Isotetrabenzylthioxamid zu bereiten und wenigstens für die drei ersteren Verbindungen die Zusammensetzung:

$$\begin{array}{l} C\genfrac{}{}{0pt}{}{NR}{SR} \\ | \\ C\genfrac{}{}{0pt}{}{SR}{NR} \end{array} \quad \text{resp.} \quad \begin{array}{l} C\genfrac{}{}{0pt}{}{NR}{SR'} \\ | \\ C\genfrac{}{}{0pt}{}{SR'}{NR} \end{array}$$

nachzuweisen.

Nach diesen Erfolgen war die Annahme berechtigt, dass ich, ausgehend von der Rubeanwasserstoffsäure oder ihren oben gewonnenen substituierten Derivaten, auch zu krystallisirten Amidinen der Oxalsäure gelangen würde.

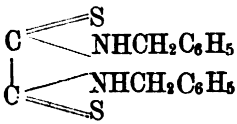
Meine Versuche, diese Körper darzustellen, waren bisher weniger erfolgreich und werden im letzten Theile vorliegender Arbeit mitgetheilt werden.

Darstellung der Rubeanwasserstoffsäure.

Die Rubeanwasserstoffsäure, welche ich zu meinen Versuchen verwandte, bereitete ich nach den Angaben Völkels. Zur Entwicklung des Cyangases bediente ich mich des Quecksilbercyanids, welches wegen der Gleichmässigkeit der Entwicklung und der Höhe der Ausbeute den anderen Cyanquellen vorzuziehen sein dürfte. Die Säure fiel gewöhnlich in einer solchen Reinheit aus, dass sie ohne weitere Behandlung zur Verarbeitung benutzt werden konnte. Nur die Portionen, welche entstanden, wenn das Cyanid in der Retorte einer stärkeren Erhitzung ausgesetzt wurde, um die letzten Reste von Cyan abzugeben, fielen so unrein, dass eine Reinigung nöthig wurde. Ein einmaliges Umkrystallisieren aus heissem Alkohol hatte immer den gewünschten Erfolg, während Fällen des durch Behandlung mit Natron-

lauge gebildeten Natriumsalzes durch Kohlensäure ohne wesentlichen Einfluss blieb.

Dibenzylthioxamid.



I.

Darstellung aus der Rubeanwasserstoffsäure.

1 Mol. Rubeanwasserstoffsäure und 2 Mol. Benzylamin wurden mit etwa 20—25 ccm Alkohol versetzt und solange einer gelinden Erwärmung auf dem Drahtnetz über einem Bunsenbrenner ausgesetzt, bis eine klare, röthlich bis violett gefärbte Lösung herbeigeführt war. Schon nach kurzer Zeit machte sich der Beginn einer Reaktion durch Auftreten eines starken Ammoniakgeruchs, dem ganz wenig Schwefelwasserstoff beigemengt war, bemerkbar. Die Umsetzung verläuft im Sinne folgender Gleichung:

$$\begin{array}{l} C\begin{array}{l} S \\ NH_2 \end{array} \\ | \\ C\begin{array}{l} NH_2 \\ S \end{array} \end{array} + 2 C_6H_5CH_2NH_2 = \begin{array}{l} C\begin{array}{l} S \\ NHC_6H_5CH_2 \end{array} \\ | \\ C\begin{array}{l} NHC_6H_5CH_2 \\ S \end{array} \end{array} + 2 HN_3$$

Unaufgeklärt bleibt hiernach das Auftreten von Schwefelwasserstoff. Die klare Lösung wurde in eine Krystallisier-Schale gegossen, wo sie im Augenblick oder nach kurzem Umrühren mit einem Glasstabe zu einem gelbgrünen Krystallbrei erstarrte. Derselbe wurde abgesaugt und gab nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus heissem Essigäther

in welchem er leicht löslich ist, einen rothgelben, prachtvoll krystallisierenden Körper. Die Mutterlauge lieferte nach einiger Zeit noch eine beträchtliche Ausbeute an Krystallen, denen geringe Mengen eines fein krystallinischen, weissen Körpers beigemengt waren. Derselbe zeigte sich im Essigäther schwerer löslich, als das Dibenzylthioxamid und liess sich in Folge dessen durch fraktioniertes Auskrystallisieren von letzterem trennen. Meine Hoffnung, in diesem Körper das Produkt der Nebenreaktion, welche den Schwefelwasserstoffgeruch bewirkte, gefunden zu haben, erfüllte sich nicht, da sich derselbe stark schwefelhaltig zeigte. Wegen seines minimalen Auftretens konnten weitere Untersuchungen dieser Verbindung nicht angestellt werden.

Das auf diesem Wege gewonnene Dibenzylthioxamid zeigte über Schwefelsäure getrocknet den Schmelzpunkt von 115°.

Die Analyse lieferte folgende Werthe:

I. 0,1812 g gaben bei einem Drucke von 750 mm und einer Temperatur von 20½° 15,8 ccm N, entsprechend 0,0176581 g N.

II. 0,1894 g gaben bei einem Drucke von 750 mm und einer Temperatur von 23° 16 ccm N, entsprechend 0,017745 g N.

III. 0,1172 g gaben bei einem Drucke von 755 mm und einer Temperatur von 13° 9,7 ccm N, entsprechend 0,0113868 g N.

IV. 0,1476 g gaben 0,2383 g $BaSO_4$, entsprechend 0,0327524 g S.

V. 0,1473 g gaben 0,22232 g $BaSO_4$, entsprechend 0,0305561 g S.

VI. 0,1505 g gaben 0,23982 g $BaSO_4$, entsprechend 0,0329613 g S.

VII. 0,1933 g gaben 0,4555 g CO_2 und 0,102 g H_2O, entsprechend 0,124227 g C. und 0,0113686 g H.

VIII. 0,0951 g gaben 0,2229 g CO_2 und 0,0483 g H_2O, entsprechend 0,060799 g C. und 0,0053786 g H.

IX. 0,1502 g gaben 0,3534 g CO_2 und 0,0702 g H_2O, entsprechend 0,0963818 g C. und 0,00780 g H.

Berechnet für
$$\begin{array}{l} CSNHC_6H_5CH_2 \\ | \\ CSNHC_6H_5CH_2 \end{array}$$

C	63,95 %
H	5,34 „
N	9,36 „
S	21,35 „

Gefunden:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.
C	—	—	—	—	—	—	64,26	63,92	64,16
H	—	—	—	—	—	—	5,87	5,64	5,19
N	9,74	9,71	9,36	—	—	—	—	—	—
S	—	—	—	22,17	20,73	21,88	—	—	—

II.

Darstellung aus dem Dibenzyloxamid.

Um mich davon überzeugen zu können, dass der soeben beschriebene Körper Dibenzylthioxamid sei, habe ich diesen, bisher noch unbekannten Körper auch nach der Methode von Bernthsen und A. W. Hofmann dargestellt.

5 Mol. Dibenzyloxamid, welches durch Einwirkung der berechneten Menge Benzylamin auf Oxaläther gewonnen war, wurde mit 2 Mol. Fünffach-Schwefelphosphor gemengt und vorsichtig auf dem Drahtnetz erhitzt, bis eine syrup-

artige, braunschwarze Masse resultierte. Die erkaltete, sehr harte und spröde Masse wurde in einem Mörser zerrieben und mit Essigäther ausgelaugt. Nachdem der Rückstand abfiltriert war, krystallisierte aus der Lösung in schönen rothgelben Krystallen das Dibenzylthioxamid. Um ein zur Analyse taugliches Material zu bekommen, wurde die Verbindung noch mehrere Male aus Essigäther, der sie mit grosser Leichtigkeit aufnimmt, umkrystallisiert. Die schönen, in messbarer Form erhaltenen Krystalle zeigten, über Schwefelsäure getrocknet, einen Schmelzpunkt von 115 °.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,1347 g gaben 0,21182 g $BaSO_4$, entsprechend 0,0291129 g S.

0,323 g gaben 26 ccm N. bei einem Drucke von 740 mm und einer Temperatur von 9 °, entsprechend 0,0304408 g N.

	Berechnet für $CSNHC_6H_5CH_2$ | $CSNHC_6H_5CH_2$	Gefunden:
N	9,36 %	9,42
S	21,35 „	21,61.

Wie Schmelzpunkt und procentualische Zusammensetzung beider auf verschiedenen Wegen gewonnenen Präparate genau übereinstimmen, so gleichen sich dieselben auch in ihren Löslichkeitsverhältnissen. Sie sind schwer löslich in Aether, Alkohol und Ligroin, leichter in Benzol und Essigäther.

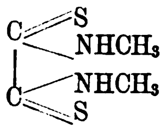
Beide zeigen die gleiche Sublimationsfähigkeit.

Beide bilden mit Alkalien Salze, die sich durch ihre leichte Löslichkeit in Alkohol auszeichnen. Diese Salze werden durch Kohlensäure unter Rückbildung des Dibenzylthioxamids zerlegt.

Dank der Güte des Herrn Professor Liebisch konnte auch die krystallographische Uebereinstimmung beider Prä-

parate nachgewiesen werden. Beiderseits wurden die Krystalle beim langsamen Verdunsten aus einer mässig concentrierten Lösung in Aetheralkohol in messbarer Form erhalten.

Dimethylthioxamid.



Das Dimethylthioxamid wurde durch Erwärmung einer alkoholischen Lösung von 1 Mol. Rubeanwasserstoffsäure und 2 Mol. Methylamin gewonnen und schied sich in kräftigen gelben Krystallblättchen aus der Lösung ab. Auch hier trat wieder in geringer Menge ein weisser krystallinischer Körper als verunreinigendes Element auf, das durch mehrmaliges fraktioniertes Umkrystallisieren von dem Thiamid getrennt wurde. Letzteres zeigte nun nach vorangegangenem Trocknen über Schwefelsäure den Schmelzpunkt von 140°. Pirath giebt für seine entsprechende Verbindung den Schmelzpunkt von 138—139° an. Die Identität der beiden Körper ergiebt sich ferner aus den Ergebnissen der Analyse, aus der Krystallform und den Löslichkeitsverhältnissen. Uebrigens übertrifft das Dimethylthioxamid in Bezug auf Schwerlöslichkeit in Alkohol noch die Benzylverbindung.

Dio Analyse ergab folgendes Resultat:

I. 0,1508 g gaben 0,1819 g CO_2 und 0,0745 g H_2O, entsprechend 0,0496091 g C. und 0;0082967 g H.

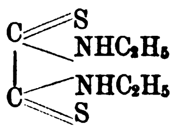
II. 0,1577 g geben 0,1646 g CO_2 und 0,0676 g H_2O' entsprechend 0,0448909 g C. und 0,00752784 g H.

III. 0,2226 g gaben 37,3 ccm N. bei einem Drucke von 756 mm und einer Temperatur von 15°, entsprechend 0,0434645 g N.

IV. 0,1397 g gaben 0,44149 g $BaSO_4$, entsprechend 0,0606793 g S.

Berechnet für $CSNHCH_3$ | $CSNHCH_3$		Gefunden:			
		I.	II.	III.	IV.
C	32,38 %	32,89	32,6	—	—
H	5,41 „	5,5	5,46	—	—
N	18,95	—	—	19,52	—
S	43,25	—	—	—	43,43

Diaethylthioxamid.



Dieses Derivat der Rubeanwasserstoffsäure erhielt ich als gelbgrünen Krystallbrei, wenn ich die in der Hitze gewonnene concentrierte alkoholische Lösung von 1 Mol. Säure und 2 Mol. Aethylamin erkalten liess. Zur Trennung derselben von dem anhaftenden krystallinischen Nebenprodukte verfuhr ich wie oben und erhielt so schön ausgebildete rothe Krystalle, die über Schwefelsäure getrocknet bei 58° schmolzen. Pirath giebt für das von ihm aus dem Amidchlorid mit Schwefelwasserstoff erhaltene Diaethylthioxamid einen Schmelzpunkt von 54° an. Die genaue Uebereinstimmung ergiebt sich aus der procentualischen Zusammensetzung.

Folgendes sind die Analysenresultate:

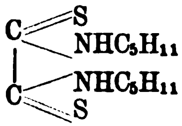
0,1481 g gaben 0,2213 g CO_2 und 0,0912 g H_2O, entsprechend 0,0603535 g C. und 0,010159 g H.

0,1252 g gaben 0,33102 g $BaSO_4$, entsprechend 0,045496 g S.

0,2448 g gaben 32, 4 ccm N. bei einem Drucke von 762 mm und einer Temperatur von 7°, entsprechend 0,0393175 g N.

Berechnet für $CSNHC_2H_5$ | $CSNHC_2H_5$		Gefunden:
C	40,85 %	40,75
H	6,82 „	6,85
N	15,93 „	16,06
S	36,38 „	36,33

Diamylthioxamid.



Diese Verbindung ist aus Oxalsäure noch nicht gewonnen worden. Sie bildete sich aber leicht beim Behandeln der Rubeanwasserstoffsäure mit der berechneten Menge Amylamin und schoss in rothgelben Krystallen aus der alkoholischen Lösung heraus. Sie musste ebenfalls durch fraktionirtes Umkrystallisieren aus Essigäther gereinigt werden und zeigte dann nach dem Trocknem über Schwefelsäure den Schmelzpunkt bei 60°. In ihrem allgemeinen Verhalten schliesst sie sich den vorher beschriebenen Verbindungen an.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,0976 g gaben 0,1993 g CO_2 und 0,0854 g H_2O, entsprechend 0,0543545 g C. und 0,00951 g H.

0,1306 g gaben 12,5 ccm N. bei einem Drucke von 755 mm und einer Temperatur von 10°, entsprechend 0,01487 g N.

I. 0,1035 g gaben 0,19145 g $BaSO_4$, entsprechend 0,026313 g S.

II. 0,1204 g gaben 0,20411 g $BaSO_4$, entsprechend 0,028053 g S.

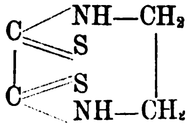
Berechnet für $CSNHC_5H_{11}$ | $CSNHC_5H_{11}$		Gefunden: I.	II.
C	55,33 %	55,69	—
H	9,24 „	9,71	—
N	10,79 „	11,38	—
S	24,63 „	25,42	23,3

Es mögen hier gleich noch einige Versuche erwähnt werden, welche in der Absicht unternommen wurden, die Reihe der homologen Thioxamide noch weiter zu vervollständigen.

Zunächst versuchte ich, ob es mir gelingen würde, durch Einwirkung der Base eines ungesättigten Kohlenwasserstoffes auf die Rubeanwasserstoffsäure zu einem krystallisierten Produkte zu gelangen. Ich behandelte demgemäss 1 Mol. der Säure mit 2 Mol. Allylamin in analoger Weise wie oben. Es trat allerdings unter Auftreten von Ammoniak die Reaktion ein, doch resultierte ein öliges Produkt, das nicht weiter untersucht wurde.

Ebenso erfolglos verlief ein Versuch, welcher mit Aethylendiamin angestellt wurde. Das Reactionsproduct der Thiosäure mit dieser Base zu isoliren hätte um so mehr

Interesse gehabt, als sich erwarten liess, dass bei normalen Verlauf der Reaktion sich die ringförmige geschlossene Verbindung



bilden würde. Leider hatte aber, wie gesagt, der Versuch nicht den gewünschten Erfolg. Neben unverändertem Ausgangsmaterial erhielt ich eine schwarze Schmiere.

Einwirkung aromatischer Basen auf die Rubeanwasserstoffsäure.

Mit Anilin trat die Säure auch dann nicht in Reaktion, als das Gemenge mehrere Stunden am Rückflusskühler gekocht wurde.

Beim Erhitzen von 1 Mol. Säure mit 2 Mol. Cumidin trat bei einer Temperatur von 130—140° eine Veränderung des Gemisches ein, indem dasselbe, ohne jedoch den charakteristischen Geruch von Ammoniak zu entwickeln, sich in eine zähflüssige Masse verwandelte. Eine Behandlung des Kolbeninhaltes mit Alkohol lieferte eine rothbraune Lösung, die nach dem Verdunsten des Lösungsmittels ausser unveränderten Cumidin ein dem Rückstande ähnliches schmieriges Produkt lieferte.

Von weiteren Versuchen nach dieser Richtung stand ich bei ihrer geringen Aussicht auf Erfolg ab. Offenbar waren die angewandten Basen zu schwach, um bei so niedriger Temperatur den Amidrest als Ammoniak aus der Rubeanwasserstoffsäure auszutreiben.

Verhalten obiger substituierten Thioxamide gegen Alkalien.

Mit Ausnahme des Diamylthioxamids haben die substituierten Thioxamide die Eigenschaft ihrer Muttersubstanz beibehalten, mit Alkalien lösliche Salze zu bilden, aus welchen durch Kohlensäure die Thioxamide unverändert wieder ausgeschieden werden können. Mit der Einführung complicierterer Radikale der Fettkohlenwasserstoffe nimmt die Leichtigkeit, Alkalisalze zubilden, ab und hört bei der Amylverbindung schon vollständig auf.

So begann die Bildung des Natriumsalzes des Dimethylthioxamids schon in der Kälte und war bei gelindem Erwärmen vollendet, während das Diaethylthioxamid erst durch Kochen mit Natronlauge in sein Natriumsalz übergeführt werden konnte. Die Amylverbindung dagegen war, wie oben gesagt, nicht ohne Veränderung in Alkalien löslich.

Darnach ist es auch erklärlich, dass die mit der complicierteren aromatischen Benzylgruppe versehene Verbindung sich erst in kochender Natronlauge löslich zeigte.

War hier das Verhalten der Derivate übereinstimmend mit dem der Säure, so liess sich auch erwarten, dass dieselben bei anhaltendem Kochen mit Alkalien analoge Spaltungsprodukte liefern würden wie die Säure. Nach Völkel[1]) wird unter diesen Umständen die Rubeanwasserstoffsäure in Ammoniak, oxalsaures Alkali und Schwefelalkali zersetzt. Mit Ausnahme des Ammoniaks an dessen Stelle Bildung der entsprechenden Amine treten würde, mussten also auch ihre Derivate bei analogem Verhalten diese Zersetzungsprodukte liefern.

---

[1]) Ann. 38. 314.

Demgemäss wurde das Dimethylthioxamid am aufsteigenden Kühler, der durch eine Pipette mit einer Vorlage, welche Salzsäure erthielt, verbunden war, einige Stunden mit Natronlauge gekocht. Die Lösung färbte sich Anfangs grün, wurde dann wieder farblos und schied einen gelbweissen Körper ab. Ueber der Vorlage bildeten sich weisse Nebel, die das Entweichen einer Base anzeigten, welche an ihrem Geruche als Methylamin erkannt wurde. Das Erhitzen wurde dann unterbrochen. Der salzsaure Inhalt der Vorlage wurde auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Der Rückstand zeigte die dem salzsaurem Methylamin eigene leichte Zerfliesslichkeit; er wurde über Schwefelsäure getrocknet und gewogen. Trotz der Verluste, welche bei der primitiven Einrichtung des Versuches nicht zu vermeiden waren, wurden 30,44 % anstatt der theoretisch verlangten 41,89 % gefunden.

Der Kolbeninhalt wurde stark eingeengt, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und filtriert. Das Filtrat wurde mit einem Gemenge von Aetheralkohol ausgezogen, und letzterer Auszug von der Flüssigkeit abgehoben. Nach Verdunsten des Aetheralkohols schieden sich neben einer weissbraunen Masse farblose Krystalle ab, die sich in Wasser leicht lösten und mit Chlorcalcium den gewünschten weissen Niederschlag von Calciumoxalat gaben.

Darnach ist die Zersetzung in dem erwarteten Sinne verlaufen und würde sich durch folgende Gleichung ausdrücken lassen:

$$\left(C{}^{S}_{NHCH_3}\right)_2 + 6\,NaOH = 2\,Na_2S + 2H_2O + 2\,NH_2CH_3 + (COONa)_2$$

Das substituierte Thioxamid zeigte also auch in diesem Falle ein ganz analoges Verhalten wie die Rubeanwasserstoffsäure.

Nachstehend gebe ich eine Tabelle über die Schmelzpunkte der von mir dargestellten Thioxamide (I.) und entsprechender Oxamide (II.)

	I.	II.
Dimethyl(thio)oxamid	140°	209—210°
Diaethyl — —	58°	175°
Dipropyl — —	—	162°
Diamyl — —	60°	154°
Dibenzyl — —	115°	216°

Aus der Tabelle ist ersichtlich, dass sowohl bei den substituierten Oxamiden als auch bei den Thioxamiden das Anfangsglied der homologen Reihe einen höheren Schmelzpunkt als die nächst höheren homologen Glieder besitzt. Während aber in der Reihe der Oxamide ein gleichmässiges Sinken des Schmelzpunktes bei Einführung complicierterer Radikale der Fettkohlenwasserstoffe stattfindet, scheint bei den Thioxamiden schon von dem zweiten, bei weitem niedriger schmelzenden Gliede der Reihe an, ein allmähliges Steigen des Schmelzpunktes zu beginnen.

Die Ausnahme von der Regel, dass in homologen Reihen der Schmelzpunkt von Anfang bis Ende steigt, ist weniger überraschend, wenn man bedenkt, dass bei den Säureäthern sogar beobachtet wurde, wie der Methyläther einer solchen Reihe in festem Zustande auftrat, während der dazu gehörige Aethylester bereits flüssig erschien.

Theil II.

Derselbe handelt von den Versuchen, welche in der Absicht unternommen wurden, durch Entschweflung der substituierten Thioxamide zu substituierten Oxamiden zu gelangen.

Bei diesen Versuchen wandte ich als schwefelentziehendes Mittel das rothe Quecksilberoxyd an und liess dasselbe auf Dibenzylthioxamid einwirken.

Um eine bequeme Lösung des in Alkohol sehr schwer löslichen Dibenzylthioxamids zu bekommen, führte ich es vermittelst der berechneten Menge Aetzkali in sein Kaliumsalz über, welches von Alkohol leicht aufgenommen wird. In die warme Lösung trug ich einen Ueberschuss der berechneten Menge Quecksilberoxyds und setzte die Erwärmung vorsichtig fort, bis die gleich anfangs auftretende Ausscheidung von Schwefelquecksilber aufgehört hatte, und filtrierte heiss. Im Filtrate schied sich neben einem weissen Niederschlage, der in gelb überging, eine organische Schmiere ab.

Die Reaktion war also scheinbar nicht in dem erwarteten Sinne verlaufen.

Um etwa vorhandenes Dibenzyloxamid herauszuarbeiten, suspendierte ich den schwarzen Filterrückstand in Wasser und leitete einen Schwefelwasserstoffstrom durch die Flüssigkeit. Es wurde abermals filtriert, der Rückstand mit Alkohol ausgezogen und das Filtrat zur Trockne eingedampft. Es blieb kein Rückstand.

Es fragte sich nun, in welchem Sinne die Reaktion verlaufen war. Es lag sowohl die Möglichkeit vor, dass nur eine theilweise Entschweflung eingetreten war, als auch die, dass sich das betreffende Metallsalz des substituierten Thiamids gebildet hatte. Ein einschlägiger Versuch überzeugte mich von der Möglichkeit dieser Salzbildung.

Die Abscheidung von Schwefelquecksilber liess jedoch die Hoffnung zu, dass bei einiger Modifikation des Versuches derselbe von Erfolg begleitet sein könnte. Es wurde daher 1 Mol. Dimethylthioxamid ($^1/_2$ g) mit 2 Mol. Quecksilberoxyd und $1^1/_2$ ccm Alkohol in einem zugeschmolzenen

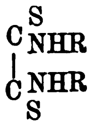
Rohre 3—4 Stunden auf 200° erhitzt. Nach dieser Zeit hatten sich die Wände der Bombe mit Schwefelquecksilber bedeckt, und der Alkohol hatte eine röthliche Farbe angenommen. Beim Oeffnen zeigte sich absolut kein Druck; doch entwich dem Gefäss ein Gas von stark basischem Geruche, welches mit Salzsäuredämpfen weisse Nebel bildete. Der Inhalt der Bombe wurde nun mit warmen Alkohol ausgezogen, und letzterer durch ein Filter gegossen. Beim Verdunsten des Alkohols schieden sich Krystalle aus dem Filtrat, deren Form und Farbe an das Dibenzylthioxamid erinnerten. Eine Schmelzpunktbestimmung bewies in der That ihre Identität mit dem Ausgangsmaterial. Der Umstand, dass sich Schwefelquecksilber gebildet hatte und alles Quecksilberoxyd, wie eine Prüfung auf Quecksilber ergab, verbraucht war, lehrte, dass trotz des Ausscheidens einer grossen Menge unveränderten Thioxamids ein Körper entstanden sein musste, der keinen Schwefel enthielt. Meine Bemühungen, desselben habhaft zu werden, waren leider ohne Erfolg.

Obiger Versuch wurde nun mit einem grossen Ueberschuss von Quecksilberoxyd, indem auf 6 Mol. desselben nur ein Mol. des Thiamids genommen wurde, unter denselben Bedingungen wiederholt. Nach 3—4 stündigem Erhitzen zeigte das Rohr beim Oeffnen einen starken Druck. Das entströmende Gas roch schwach merkaptanartig. In dem Rohre hatte sich neben Schwefelquecksilber metallisches Quecksilber abgeschieden. Der Röhreninhalt wurde wie vorher mit warmen Alkohol ausgezogen. Durch Filtrieren von dem Schwefelquecksilber befreit, schieden sich aus der alkoholischen Lösung beim Verdunsten Krystalle ab, welche als Dimethylthioxamid erkannt, wurden.

Das Auftreten von metallischem Quecksilber lässt sich wohl daraus erklären, dass durch die theilweise entstandenen Zersetzungsprodukte die Merkurisalze zu Merkurosalzen re-

duciert wurden, welche durch die hohe Temperatur in ihre Komponenten gespalten wurden.

Wie schon oben angeführt, besitzen die substituierten Thioxamide von der Formel:



die Fähigkeit, Metallsalze zu bilden. Es mögen hier einige derselben beschrieben werden.

Das Bleisalz des Dibenzylthioxamids.

Eine heisse alkoholische Lösung des Dibenzylthioxamid wurde mit einer gesättigten alkoholischen Lösung von Bleizucker versetzt. Sofort fiel ein flockiger, gelblicher, amorpher Niederschlag, der tüchtig mit heissem Alkohol und Wasser ausgewaschen wurde. Eine weitere Reinigung hinderte seine Unlöslichkeit in den angewandten Reagentien. Heisser Eisessig löste ihn unter Zersetzung und Rückbildung von Dibenzylthioxamid, wie eine Analyse ergab.

Um mich zu überzeugen, dass ausser jenem gelben Salz keine andere Verbindung entstanden war, wurde das Filtrat davon eingeengt. Fraktioniertes Auskrystallisieren der darin befindlichen Substanz führte zu dem Resultat, dass nur überschüssiger Bleizucker darin enthalten war. Die erhaltenen Krystalle wurden in Wasser gelöst, und durch dasselbe ein Schwefelwasserstoffstrom geleitet. Das Filtrat vom Schwefelblei wurde eingedampft und hinterliess keinen festen Rückstand.

Das oben erwähnte gelbe Bleisalz wurde über Schwefelsäure getrocknet und der Analyse unterworfen.

I. 0,0767 g gaben 0,0372 g $PbSO_4$ entsprechend 0,0253 g Pb.

II. 0,1449 g gaben 0,0665 g $PbSO_4$, entsprechend 0,045415 g Pb.

III. 0,1426 g gaben 0,07365 g $PbSO_4$, entsprechend 0,050298 g Pb.

IV. 0,1012 g gaben 0,1495 g CO_2 und 0,0356 g H_2O, entsprechend 0,040773 g C und 0,0039643 g H.

V. 0,149 g gaben 0,2143 g CO_2 und 0,043 g H_2O, entsprechend 0,058445 g C und 0,0047834 g H.

VI. 0,14375 g gaben 0,2076 g CO_2 und 0,0479 g H_2O, entsprechend 0,0566195 g C und 0,00533408 g H.

VII. 0,2247 g gaben 11,1 ccm N bei einem Drucke von 739 mm und einer Temperatur von 12°, entsprechend 0,012807 g N.

Berechnet für $(CSNC_6H_2CH_2)_2$ Pb:

C	38,01 %
H	2,78 „
N	5,56 „
Pb	40,95 „

Gefunden:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
C	—	—	—	40,28	39,22	39,38	—
H	—	—	—	3,91	3,21	3,71	—
N	—	—	—	—	—	—	5,69
Pb	33,12	31,34	35,35	—	—	—	—

Das Quecksilbersalz des Dibenzylthioxamids.

Dieses Salz wurde auf analoge Weise wie das Bleisalz dargestellt. Es fiel beim Versetzen einer warmen alkoholischen Lösung des Thiamids mit einer Auflösung von Sublimat in Alkohol als ein gelblich weisser Niederschlag,

der dieselbe Unlöslichkeit zeigte wie das Bleisalz. Nach sorgfältigem Auswaschen mit heissem Wasser wurde es über Schwefelsäure getrocknet und analysiert.

Das Ergebniss der Analyse war Folgendes:

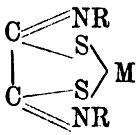
0,1508 g gaben 0,0646 g HgS und 0,09925 g $BaSO_4$, entsprechend 0,055686 g Hg und 0,0136411 g S.

0,1509 g gaben 0,069 g HgS und 0,0953 g $BaSO_4$, entsprechend 0,0594783 g Hg und 0,0131491 g S.

Berechnet für $(CSNC_6H_5CH_2)_2$ Hg:		Gefunden:	
Hg	40,17 %	36,93	39,41
S	12,86 „	9,04	8,71

Die Schwerlöslichkeit des Dibenzylthioxamid in Alkohol zwang mich, die Darstellung der Salze immer nur in kleinen Portionen vorzunehmen, da sich sonst neben den Salzen stets unverändertes Thiamid abschied, welches nur schwer zu entfernen war. Daher mussten auch zu den Analysen fast immer verschiedene Präparate verwandt werden. Dies und die Unmöglichkeit einer vollständigen Reinigung der Salze wegen ihrer Unlöslichkeit in den gewöhnlichen Lösungsmitteln mögen die Ungenauigkeit der Analysenresultate bedingen.

Doch zeigt die wenigstens bei den Bleisalzen gewonnene Uebereinstimmung der Analysenwerthe, dass jedenfalls die Salze obiger Zusammensetzung vorliegen. Ob in ihnen das Metall an N oder S gebunden ist, bleibt dahingestellt; doch ist die Wahrscheinlichkeit gross, dass es analog den Alkalisalzen an S gebunden ist, und demnach den Salzen die Formel:



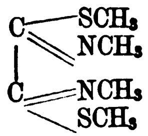
zukommt.

Theil III.

Ueberführung der normalen substituierten Thioxamide in Isothioxamide.

Bei der Darstellung der substituierten Isoverbindungen verfuhr ich nach der Methode von Wallach, indem ich die normalen Thioxamide mit Natriumäthylat und Jod- resp. Chloralkylen behandelte.

Isotetramethylthioxamid.



1 Mol. Dimethylthioxamid wurde mit 2 Mol. Natriumäthylat in wenig Alkohol gelöst und der Lösung 2 Mol. Jodmethyl zugesetzt. Das Gemisch wurde einige Zeit am Rückflusskühler gekocht. Der Geruch nach Merkaptan und Abscheidung von Jodnatrium kündigten den Eintritt der Reaktion an. Dieselbe verläuft nach folgender Gleichung:

$$\begin{array}{l} C{\scriptstyle\begin{array}{l}S\\NHCH_3\end{array}} \\ | \\ C{\scriptstyle\begin{array}{l}NHCH_3\\S\end{array}} \end{array} + 2Na + 2JCH_3 = \begin{array}{l} C{\scriptstyle\begin{array}{l}SCH_3\\NCH_3\end{array}} \\ | \\ C{\scriptstyle\begin{array}{l}NCH_3\\SCH_3\end{array}} \end{array} + 2JNa$$

Ueber das Auftreten von Merkaptan giebt dieselbe ebensowenig Aufschluss als die für die Bildung der Ausgangsverbindung aufgestellte Gleichung über die dabei stattfindende Entwickelung von Schwefelwasserstoff. Wie schon die Ausbeute zeigte, ist die in Rede stehende Umsetzung keine glatte, und das Merkaptan daher jedenfalls das Produkt einer secundären Reaktion.

Nach Vollendung des Processes wurde die Flüssigkeit,

um das Jodnatrium zu lösen mit wenig Wasser versetzt. Das sich hierbei abscheidende Oel wurde mit Aether ausgeschüttelt. Nach Abdestillieren des Aethers im Vacuum ging bei 165° Aussentemperatur und 117—119° Innentemperatur ein schön hellgelbes Oel über. Versuche, dasselbe zur Krystallisation zu bringen, scheiterten. Auch das aus einer Aetherlösung gefällte salzsaure Salz blieb ölig, und die mit Ammoniak daraus befreite Base fiel wieder in demselben Zustande aus.

Das Destillationsprodukt wurde ohne weitere Reinigung nach dem Trocknen über Schwefelsäure zur Analyse verwandt, die folgende Zahlen lieferte:

0,0881 g gaben 0,1372 g CO_2 und 0,0562 g H_2O, entsprechend 0,0374182 g C und 0,00625835 g H.

0,1496 g gaben 0,39093 g $BaSO_4$, entsprechend 0,0537302 g S.

Berechnet für: $C{\scriptstyle \begin{matrix} SCH_3 \\ NCH_3 \end{matrix}}$ — $C{\scriptstyle \begin{matrix} NCH_3 \\ SCH_3 \end{matrix}}$ Gefunden:

	Berechnet	Gefunden
C	40,85 %	42,47 %
H	6,82 „	7,1 „
S	36,38 „	35,91 „

Isodimethyldipropylthioxamid.

$C{\scriptstyle \begin{matrix} SC_3H_7 \\ NCH_3 \end{matrix}}$ — $C{\scriptstyle \begin{matrix} NCH_3 \\ SC_3H_7 \end{matrix}}$

Zur Darstellung dieser Verbindung löste ich 1 Mol. Dimethylthioxamid mit 2 Mol. Natriumäthylat in wenig Alkohol und kochte die Lösung mit 2 Mol. Propylchlorid am Rückflusskühler. Wie vorauszusehen, wirkte letzteres nicht so energisch wie Jodalkyl, und waren 1 bis 2 Tage

erforderlich, um die Reaktion zu vollenden. Und seblst nach dieser Zeit lieferten Proben der jetzt dunkelgefärbten Flüssigkeit noch etwas unverändertes Thiamid. Der Kolbeninhalt, welcher nach Merkaptan roch, wurde einer Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen, und Rückstand sowohl. wie Destillat mit Aether ausgezogen. Nach Verdunsten des Aethers im Vacuum wurden beide Theile im luftverdünnten Raume destilliert. Obiger Rückstand lieferte nur geringe Mengen einer Schmiere, während aus dem vom Aether aus dem Destillat aufgenommenen Produkte bei 165–177° ein goldgelbes Oel überdestillierte. Nach einigem Stehen schieden sich hieraus Krystalle ab, die den Schmelzpunkt des Dimethylthioxamid zeigten. Sie wurden mechanisch von dem Oele getrennt und letzteres einer erneuten Destillation im luftverdünnten Raume unterworfen. Das Oel ging nun bei 170—175° Innentemperatur und 196–200° Aussentemperatur über. Während des Trocknens über Schwefelsäure schieden sich wiederum einige Krystalle aus dem Oele aus. Sie wurden herausgenommen, und das Oel nun zur Analyse benutzt. Sie gab folgendes Resultat:

0,1177 g gaben 0,224 g CO_2 und 0,0931 g H_2O, entsprechend 0,0610909 g C und 0,010367 H.

0,1083 g gaben 11,8 ccm N bei einem Drucke von 788 mm und einer Temperatur von 17°, entsprechend 0,0134744 g N.

0,2128 g gaben 0,43415 g $BaSO_4$, entsprechend 0,0596704 g S.

Berechnet für: $C\begin{matrix}SC_3H_7\\NCH_3\end{matrix}$
$\quad|$
$C\begin{matrix}NCH_3\\SC_3H_7\end{matrix}$

Berechnet		Gefunden
C	51,66 %	51,9
H	8,63 „	8,81
N	12,09 „	12,44
S	27,61 „	28,04

Isotetraaethylthioxamid.

$$\begin{array}{l} C{\scriptstyle \begin{array}{l} SC_2H_5 \\ NC_2H_5 \end{array}} \\ | \\ C{\scriptstyle \begin{array}{l} NC_2H_5 \\ SC_2H_5 \end{array}} \end{array}$$

Diese Verbindung wurde in analoger Weise, wie das Isotetramethylthioxamid aus Diaethylthioxamid, Natriumaethylat und Jodaethyl dargestellt und destillierte unter vermindertem Drucke bei 126—129° Innen- und 145—146° Aussentemperatur als ein schön hellgelbes Oel über, das in seinem Verhalten dem der Isomethylverbindung entsprach.

Auch hier wurde sofort das erste Destillationsprodukt zur Analyse verwandt.

I. 0,2279 g gaben 0,4162 g CO_2 und 0,1746 g H_2O, entsprechend 0,11351 g C und 0,0194432 g H.

II. 0,1762 g gaben 0,3218 g CO_2 und 0,1365 g H_2O, entsprechend 0,087636 g C und 0,0152004 g H.

III. 0,1024 g gaben 0,1918 g CO_2 und 0,0832 g H_2O, entsprechend 0,0523091 g C und 0,009265 g H.

IV. 0,124 g gaben 14,9 ccm N bei einem Drucke von 755 mm und einer Temperatur von 9°, entsprechend 0,0178025 g N.

V. 0,1348 g gaben 16,1 ccm bei einem Drucke von 752 mm und einer Temperatur von 15°, entsprechend 0,018655 g N.

VI. 0,2839 g gaben 0,055505 g $BaSO_4$, entsprechend 0,0762871 g S.

Berechnet für $\begin{matrix} C \begin{matrix} SC_2H_5 \\ NC_2H_5 \end{matrix} \\ | \\ C \begin{matrix} NC_2H_5 \\ SC_2H_5 \end{matrix} \end{matrix}$

C	51,66 %
H	8,63 „
N	12,09 „
S	27,61 „

Gefunden:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C	49,81	49,73	51,08	—	—	—
H	8,53	8,63	9,04	—	—	—
N	—	—	—	14,35	13,84	—
S	—	—	—	—	—	26,87

Die wenig genaue Uebereinstimmung zwischen den gefundenen und den berechneten Analysenzahlen bei dem Tetramethyl- und dem Tetraaethylthioxamid muss wohl auf kleine Unreinigkeiten in dem zur Analyse verwendeten Material zurückgeführt werden, da die Analysenresultate des Isodimethyldipropylthioxamids an Genauigkeit nichts zu wünschen übrig lassen.

Die Reinigung letzterer Verbindung konnte deshalb leichter bewerkstelligt werden, weil das verunreinigende Dimethylthioxamid wegen seiner geringen Löslichkeit in dem Isokörper auskrystallisierte und so entfernt werden konnte. Die grosse Löslichkeit des Methyl- und Aethylthioxamids in den zugehörigen Isoverbindungen gestattete dagegen nur schwer eine Trennung derselben von einander. Ich musste wegen ungenügenden Materials vollständig darauf verzichten. Die Analyse des Dimethyldipropylthioxamids beweist aber, dass die Isothioxamide wirklich vorliegen. Darnach steht auch fest, dass die Verbindung, welche von Pirath [1]) gewonnen wurde, als

[1]) B IX, 1216.

er 1 Mol. Diaethylthioxamid mit 2 Mol. Natrium und Bromaethyl erwärmte, das Isotetraaethylthioxamid ist. Er beschreibt dasselbe als ein röthlich gefärbtes Oel, welches bei einem Drucke von 690 mm und einer Temperatur von 175—180 ° destilliert.

Es seien noch Versuche zur Darstellung zweier weiterer Isoverbindungen angeführt, welche in der Hoffnung angestellt wurden, dass die entstehenden Producte wegen der Einführung aromatischer Radikale in krystallisierter oder wenigstens fester Form auftreten würden.

Isodiaethyldibenzylthioxamid.

$$\begin{array}{l} C{<}^{SC_2H_5}_{NC_6H_5CH_2} \\ | \\ C{<}^{NC_6H_5CH_2}_{SC_2H_5} \end{array}$$

1 Mol. Dibenzylthioxamid wurde mit 2 Mol. Natriumaethylat und Jodaethyl solange am Rückflusskühler gekocht, bis die Abscheidung von Jodnatrium aufgehört hatte. Die Masse wurde zur Lösung des Jodnatriums mit Wasser versetzt, und versucht das ölige Produkt, welches sich ausgeschieden hatte, mit Wasserdämpfen überzutreiben. Nach Verlauf einiger Stunden waren kleine Mengen eines Oeles übergegangen. Die Operation wurde unterbrochen, und Rückstand sowohl wie Destillate wurden vom Wasser abgehoben. Getrennt wurden Beide mit Aether versetzt und tüchtig geschüttelt. Nach längerer Zeit gingen kleine Mengen des flüchtigen Produktes in den Aether hinein, der eine röthliche Farbe annahm. Nach dem Abdestillieren des Aethers blieben einige Tropfen eines rothgelben Oeles zurück, welches jedenfalls die gewünschte Isoverbin-

dung vorstellte. Der vom Aether nicht aufgenommene Rückstand lieferte nach einiger Zeit farblose Krystalle, die sich als Jodnatrium erwiesen.

Isotetrabenzylthioxamid.

$$\begin{array}{l} C\begin{array}{l} SC_6H_5CH_2 \\ NC_6H_5CH_2 \end{array} \\ | \\ C\begin{array}{l} NC_6H_5CH_2 \\ SC_6H_5CH_2 \end{array} \end{array}$$

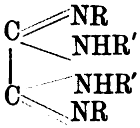
1 Mol. Dibenzylthioxamid wurde mit 2 Mol. Natriumaethylat und Benzylchlorid 1 Stunde lang in mässigem Sieden erhalten. Die Flüssigkeit färbte sich röthlich, und Kochsalz schied sich ab. Zur Lösung des letzteren wurde die Masse mit Wasser versetzt. Als sich ein dunkelgefärbtes Oel abgeschieden hatte, wurde der ganze Kolbeninhalt einer Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen. Es gingen beträchtliche Mengen eines farblosen Oeles über; zurück blieb eine braunschwarze Schmiere, die auch bei längerem Ver weilen auf unglasiertem Thonteller nicht fest wurde.

Theil IV.

Versuche zur Darstellung von Amidinen der Oxalsäure.

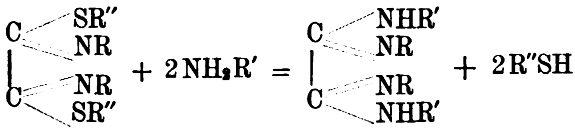
Im Vorstehenden ist eine neue Methode zur Darstellung substituierter Thioxamide, sowie zu deren Ueberführung in substituierte Isothioxamide angegeben.

Im Besitze dieser beiden Körperklassen schien es nun leicht zu sein, eine weitere Klasse interessanter Verbindungen, nämlich die tetrasubstituierten Amidine der Oxalsäure, welchen die allgemeine Formel:

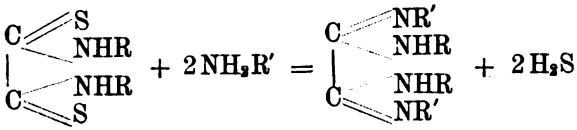


zukommt, darzustellen.

Es war zu erwarten, dass sich die Methode Wallach's [1]), welcher Amidine durch Umsetzung von Isothiamiden mit den salzsauren Salzen von Basen erhielt, auf die Isothiamide der Oxalsäure würde ausdehnen lassen.



Auch konnten analog der von Bernthsen [2]) bei den substituierten Thiamiden einbasischer Säuren studierten Reaktion die substituierten Thioxamide bei Behandlung mit Basen in Amidine übergehen.



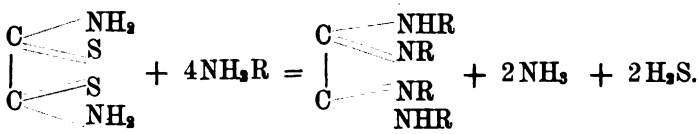
Noch ein dritter Weg, der die Bildung von Amidinen erwarten liess, war einzuschlagen. Man konnte die Rubean-

---

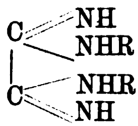
[1]) Ann. 184, 121.

[2]) Ann. 184, 321 und 192, 1.

wasserstoffsäure direkt mit einem Ueberschusse einer Base bei höherer Temperatur behandeln und so nicht nur die Amidogruppen, sondern auch die Schwefelatome durch Basenreste ersetzen.

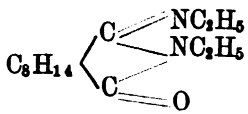


Die Darstellung derartiger tetrasubstituierter Amidine der Oxalsäurereihe bot ein grosses Interesse, da man bisher nur einige Amidine der Form:



kennt, welche von Hofmann [1]), Strakosch [2]) und Senf [3]) aus Cyan durch Addition von Basen erhalten wurden.

Hierher würde auch die von Wallach [4]) und Kamentzki aus kamphersaurem Aethylamin und Chlorphosphor dargestellte Verbindung:



welche von Wallach als Campheraethylimidaethylimidin bezeichnet wurde, gehören.

---

[1]) Ann. 66, 129 und 73, 180.

[2]) B. V, 693.

[3]) I. pr. Ch. [2] 35, 531.

[4]) Ann. 214, 254.

Die Durchführung der angedeuteten Versuche stiess indess auf unerwartete Schwierigkeiten; immerhin haben dieselben ergeben, dass vor allem nach der ersten der angegebenen Methoden ihre Darstellung möglich ist.

Es wurden bei dieser Gelegenheit auch einige dem eigentlichen Thema meiner Arbeit ferner liegende Beobachtungen gemacht, die interessant genug sind, um hier näher beschrieben zu werden.

I.

Ein Gemenge von Isotetraaethylthioxamid und salzsaurem Benzylamin wurde vorsichtig erhitzt. Es trat sofort eine Reaktion ein, die sich durch starke Entwickelung von Merkaptan anzeigte. Das Erhitzen wurde unterbrochen, als der Kolbeninhalt flüssig war. Nach Versetzen desselben mit Wasser schied sich ein dunkelrothbraunes Oel ab. Alle Versuche, dasselbe zur Krystallisation zu bringen, scheiterten. Doch spricht die Entwickelung von Merkaptan dafür, dass dieses Oel ein Amidin ist.

$$\begin{array}{l} C\begin{array}{l} SC_2H_5 \\ NC_2H_5 \end{array} \\ | \\ C\begin{array}{l} NC_2H_5 \\ SC_2H_5 \end{array} \end{array} + 2\,C_6H_5CH_2NH_2 = 2\,C_2H_5SH + \begin{array}{l} C{<}\begin{array}{l} NHC_6H_5CH_2 \\ NC_2H_5 \end{array} \\ | \\ C{<}\begin{array}{l} NC_2H_5 \\ NHC_6H_5CH_2 \end{array} \end{array}$$

II.

Bei dem folgenden Versuch wurde die von Bernthsen angegebene Methode zur Gewinnung von Amidinen angewandt.

1 Mol. Dibenzylthioxamid wurde mit 4 Mol. Benzylamin ungefähr 5 Stunden im zugeschmolzenen Rohre auf 130° erhitzt. Während dieser Zeit hatte sich ein dunkelrothes zähflüssiges Oel gebildet, welches beim Erkalten Dibenzyl-

thioxamid abschied und daher einer stärkeren Erhitzung ausgesetzt wurde.

Nach einigen Stunden, während welcher Zeit die Hitze bis 230° gesteigert war, entströmte der geöffneten Röhre ein starker Ammoniakgeruch, dem anfangs etwas Schwefelwasserstoff beigemengt war. Angefüllt war jetzt die Röhre mit einem rothbraunem Syrup, welcher beim Behandeln mit verdünnter Salzsäure sich in einen gelben Kleister verwandelte. Aus dem salzsaurem Filtrat konnte ein Amidin nicht isoliert werden.

Die Masse wurde nun mit trocknem Aether versetzt, und durch die Aetherlösung ein Salzsäuregasstrom geleitet. Es schied sich ein Oel ab, das auf keine Weise im festen Zustande erhalten werden konnte.

Ungewöhnlich war das Auftreten von Ammoniak bei der Reaktion zwischen dem Thiamid und dem Benzylamin gewesen, da nach der obenstehenden Gleichung nur Merkaptan sich neben dem Amidin bilden konnte.

Die Annahme, dass bei der Zersetzung des Benzylamins Dibenzylamin und Ammoniak entstanden sein könnte, wurde durch einen einschlägigen Versuch widerlegt. Benzylamin zeigte bei der angewandten Temperatur keine Veränderung.

Die Vermuthung, dass vielleicht der Schwefel des zersetzten Thiamids eine besondere Rolle spielte bei den Umsetzungen der beiden Körper, gab Veranlassung zu folgendem Versuche.

1 Mol. Benzylamin wurde mit 1 Atom Schwefel (in Form von Schwefel-Blumen) 3—4 Stunden im zugeschmolzenem Rohre auf 230° erhitzt. Beim Oeffnen des Rohres zeigte sich ein mässiger Druck. Es entströmte zunächst Schwefelwasserstoff; dann entstand ein kräftiger Schwefelammoniumgeruch. In demRohre befand sich eine braune amorphe, mit gelblichen Krystallen durchsetzte Masse, welche mit heissem Wasser

in einen Kolben gespült wurde. Während sich ein Theil in dem heissem Wasser löste, blieb ein dunkelgefärbtes Oel zurück. Das ganze Produkt wurde einer Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Geringe Mengen eines farblosen Oeles gingen über. Das zurückgebliebene Oel wurde von der grünlich gefärbten Flüssigkeit abfiltriert und nicht weiter untersucht. Aus dem Filtrate fiel beim Erkalten ein grünlicher Krystallbrei, der mehrere Male aus heissem Wasser umkrystallisiert wurde. Die jetzt farblosen Krystalle kamen büschelförmig in seidenfilzigen Nadeln aus der Lösung heraus. Getrocknet zeigten sie den Schmelzpunkt 115—116 $^{\circ}$, entsprechend dem des Thiobenzamid. Eine Stickstoffbestimmung bestätigte, dass diese Verbindung vorlag.

0,164 g gaben 14,7 ccm N. bei einem Drucke von 758 mm und einer Temperatur von 19 $^{\circ}$, entsprechend 0,0168564 g und 10,27 % N.

Die berechnete Menge N. verlangt 10,21 %. Der Verlauf der Reaktion war also im Sinne folgender Gleichung erfolgt:

$$C_6H_5CH_2NH_2 + 2\,S = H_2S + C_6H_5CSNH_2$$

III.

Dimethylthioxamid wurde mit einem Ueberschuss von Benzylamin gekocht. Unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff, der mit Bleipapier nachzuweisen war, traten die beiden Körper in Reaktion. Die klare Lösung wurde mit Alkohol und Wasser versetzt, worauf sich ein krystallinischer gelber Niederschlag abschied, welcher abgesaugt und aus Essigäther umkrystallisiert wurde. Die Krystallform sowohl, wie der Schmelzpunkt von 115 $^{\circ}$ bewiesen, dass Dibenzylthioxamid vorlag. Wie oben ausgeführt, hätte sich nach der Gleichung

$$\begin{array}{l} C\begin{array}{l}NHR\\ S\end{array} \\ | \begin{array}{l}S\end{array} \\ C\begin{array}{l}NHR\end{array} \end{array} + 2\,NH_2R' = 2\,H_2S + \begin{array}{l} C\begin{array}{l}NR'\\ NHR\end{array} \\ | \\ C\begin{array}{l}NHR\\ NR'\end{array} \end{array}$$

ein Amidin bilden müssen. Das Auftreten von Schwefelwasserstoff sprach auch hierfür. Demnach wird vielleicht auch eine geringe Amidinbildung stattgefunden haben, während in der Hauptsache die Reaktion so verlief, dass bei höherer Temperatur der Benzylaminrest den Methylaminrest verdrängte.

Derartige interessante Verdrängungserscheinungen wurden schon bei anderen Verbindungen z. B. von Friedel-Crafts [1]), später von Claisen, Purdie und Anderen aufgefunden und studiert. Neuerdings beobachteten ein ähnliches Verhalten der Alkoholradikale Klinger und Maassen [2]) bei den Sulfinjodüren und Gattermann [3]) und Ritschke bei Azoxy-Phenoläthern. Es wurden diese Verdrängungserscheinungen zwischen den Radikalen des Methyl- Aethyl- Propyl- und Butylalkohols festgestellt. Obige Reaktion beweist, dass auch an Aminreste gebundene Alkoholradikale die Fähigkeit besitzen, Alkylgruppen zu verdrängen und zu ersetzen.

IV.

Die oben in dritter Reihe angeführte Methode zur Amidingewinnung wurde von mir bei folgendem Versuche benutzt.

Da Rubeanwasserstoffsäure und Anilin, beim Erhitzen am Rückflusskühler nicht aufeinander eingewirkt hatten,

---

[1]) Ann. 133. 208.

[2]) Ann. 252. 251.

[3]) B. XXIII. 1738.

wurden die Substanzen in einem zugeschmolzenem Rohre 3—4 Stunden lang bis auf 200° erhitzt. Nach Verlauf dieser Zeit hatte sich der Röhreninhalt in eine schwarze ölige Flüssigkeit verwandelt. Beim Oeffnen der Röhre entwich ein kräftiger Schwefelwasserstoff- und Schwefelammoniumgeruch. Die Flüssigkeit wurde mit verdünnter Salzsäure geschüttelt und die salzsaure grüngefärbte Lösung abfiltriert. Sie gab mit Ammoniak einen minimalen feinvertheilten Niederschlag. Mit Wasserdämpfen wurden ihr eine beträchtliche Menge Anilin entzogen, während der Rückstand aus braunem, halbverharzten Oel bestand.

V.

Dibenzylthioxamid wurde mit Phenylhydrazin über freier Flamme erwärmt. Der Eintritt einer Reaktion meldete sich durch Entwicklung von Merkaptan und Schwefelwasserstoff, der als Bleisulfid nachgewiesen werden konnte. Auf Zusatz von verdünnter Essigsäure färbte sich die Flüssigkeit gelb. Bei der Behandlung mit Wasserdämpfen ging ein farbloses nach Merkaptan riechendes Oel über. Zurück blieb ein Oel von schwachen Merkaptangeruch.

Die eben beschriebenen Versuche deuten an, dass eine Gewinnung der Amidine der Oxalsäure auf den oben angegebenen Wegen wohl möglich ist, dass die Reactionen aber keinenfalls glatt verlaufen und leider wollte es mir nicht gelingen, die sich in den Weg stellenden Schwierigkeiten zu überwinden.

Vita.

Ich wurde am 8. Oktober 1863 in Ochtmersleben geboren. Nach meinem vorbereitenden Unterricht in der Dorfschule daselbst besuchte ich das Realgymnasium zu Magdeburg, welches ich Ostern 1885 mit dem Zeugniss der Reife verliess. Im Sommer 1885 studierte ich in Heidelberg Naturwissenschaften. Nach Erfüllung meiner Dienstpflicht setzte ich mein Studium 3 Semester in Berlin und 1 Semester in München fort. Im Wintersemester $18^{88}/_{89}$ wurde ich in Göttingen inscribiert und studierte bis zum Sommer 1890 ausschliesslich Chemie und Physik.